

10/031787



REC'D 18 SEP 2000

WIPO PCT

EP 00/06314

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

4

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(A) OR (B)

Aktenzeichen: 199 35 446.4
Anmeldetag: 28. Juli 1999
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE
Bezeichnung: Ätzlösung, Flußsäure enthaltend
IPC: C 23 F, H01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 19. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

[Handwritten signature]

Ätzlösung, Flußsäure enthaltend

Ätzlösung, Flußsäure enthaltend

5 Diese Erfindung betrifft Ätzlösungen zur Verwendung im Herstellungsprozess von integrierten Schaltungen, die Flußsäure und organische Lösungsmittel enthalten. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Ätzlösungen zur selektiven Ätzung sowohl von dotierten Silikat-

10 In der Halbleiterindustrie werden zur Herstellung verschiedener Typen integrierter Schaltungen unterschiedliche dielektrische Schichten abgeschieden. Diese können z.B. abgeschiedene Borsilikatglas (BSG)-Schichten, Phosphorsilikatglas (PSG)-Schichten, Borphosphorsilikatglas (BPSG)-Schichten, Oxid-Schichten aus thermischem Oxid oder solche Oxid-Schichten, die aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) abgeschieden werden, sein.

15 Üblicherweise werden an verschiedenen Stellen des Halbleiterprozesses dotierte Glasschichten auf undotierten Glasschichten aufgebracht. Hierbei handelt es sich meist um ein bordotiertes Glas (BSG) auf einem thermischen Oxid, ein phosphordotiertes Glas (PSG) auf einem thermischen Oxid oder ein bor-phosphordotiertes (BPSG) Glas auf einem thermischen Oxid. Ebenso können die zuvor genannten Schichten auch auf ein TEOS-Oxid aufgebracht werden.

25 Nachdem diese dotierten Schichten aufgebracht worden sind, müssen diese stellenweise durch Ätzung wieder abgetragen werden. In Abhängigkeit von der angestrebten Anwendung kann es erforderlich sein, BSG-, PSG- oder BPSG-Schichten selektiv zu thermischem oder TEOS-Oxid zu ätzen.

30 Da die dotierten Schichten eine Oberflächentopographie zeigen, bedingt durch die unterliegenden Strukturen, ist die abzutragende Schichtdicke nicht an allen Stellen des Wafers gleich groß. Um aber an allen zu ätzenden Stellen genügend Material abzutragen, muß die Ätzzeit so lang gewählt werden, bis auch die dicksten Schichten durchgeätzt sind. Da das Ätzmedium in dieser sogenannten Überätzzeit an den

Stellen mit ursprünglich dünnerer Schicht an dotiertem Glas auf das unterliegende thermische bzw. TEOS-Oxid einwirkt, ist ein Ätzmedium erforderlich, welches die dotierten Oxide mit viel höherer Geschwindigkeitätzt als die undotierten Oxide.

5

Zum Ätzen im Spinetcher-Betrieb werden hier bevorzugt Mischungen aus konzentrierter H_2SO_4 und 50 %-iger HF verwendet. Diese Mischungen weisen bereits eine Selektivität in Bezug auf verschiedene Schichten auf und führen im wesentlichen zu einer gleichmäßige Qualität der geätzten Schicht.

10

15

Eigene Versuche mit verschiedenen im Handel erhältlichen Ätzmedien haben jedoch eine nicht ausreichende Selektivität beim Ätzen gezeigt. Es wurde dabei auch gefunden, daß mit anderen Mischungen zwar selektiv geätzt werden kann, die Gleichförmigkeit der Ätzung jedoch für die Prozesse nicht ausreichend ist.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Ätzmischungen für die Halbleiterindustrie zu Herstellung von integrierten Schaltungen zur Verfügung zu stellen, die bei hohen Ätzraten eine wesentlich verbesserte Selektivität aufweisen und einheitlich zu einer gleichförmigen Ätzung führen.

25

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Ätzlösungen zur Herstellung von integrierten Schaltungen, enthaltend Flußsäure, ein organisches Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch ausgewählt aus der Gruppe Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethanol und Glycerin und Wasser.

30

~~Vorzugsweise wird in den erfindungsgemäßen Ätzlösungen Flußsäure~~
in einer Menge von 5 – 20 Gew.-% eingesetzt.

35

Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe durch Ätzlösungen die nur organisches Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethanol und Glycerin enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind auch Ätzlösungen, welche als organisches Lösungsmittel ein Gemisch, bestehend aus Ethylenglykol und Glycerin in einem Mischungsverhältnis von 1:10 bis 10:1, enthalten.

5 Als gute Ätzlösungen im Rahmen der Erfindung haben sich solche erwiesen, die als organisches Lösungsmittel Ethylenglykol und Glycerin in einem Mischungsverhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1 enthalten.

10 Gelöst wird die dieser Erfindung zugrunde liegende Aufgabe weiterhin durch Ätzlösungen, welche Wasser in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% enthalten.

15 Im Rahmen der Erfindung wird die Aufgabe dieser Erfindung durch Ätzlösungen gelöst, die eine Mischung aus hochreinen Einzelkomponenten enthalten.

Insbesondere ist auch die Verwendung der hiermit beschriebenen neuen Ätzlösungen zur selektiven Ätzung von dotierten Silikatschichten Gegenstand der Erfindung.

20 Durch die hier entwickelten Gemische lassen sich die Selektivitäten und die Gleichmäßigkeit der Ätzung in Abhängigkeit vom Abscheidungsprozeß der einzelnen Schichten wesentlich verbessern.

25 Vorteilhaft ist, daß die mit den erfindungsgemäßen Lösungen erzielte Ätzrate für die Ätzung von PSG-Schichten, BSG-Schichten und BPSG-Schichten um ein vielfaches größer ist (bis zu >300) als für TEOS-Schichten oder Schichten aus thermischem Oxid.

30 Diese Selektivitäten wurden beim Ätzen auf einem Spinetcher und während Tauchätzungen beobachtet.

Als organische Lösungsmittel können Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethanol, Isopropanol, Glycerin oder deren Mischungen verwendet werden.
35 Die unter Verwendung dieser Lösungsmittel erzielbaren Ätzraten sind abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, bzw. vom Mischungsver-

hältnis der einzelnen organischen Lösungsmittel zueinander. Weiterhin wird die Ätzrate stark von der in der Lösung enthaltenen Menge Flußsäure und ganz besonders von der enthaltenen Menge Wasser beeinflusst.

5

Der Gehalt an Flußsäure liegt bei den als erfolgreich getesteten Mischungen zwischen 5 - und 20 Gew.-% HF. Als Lösungsmittel eignet sich vor allem reines Ethylenglykol, reines Propylenglykol, reines Ethanol oder reines Glycerin. Bei den Lösungsmittelgemischen zeigten insbesondere die Mischungen von Glycerin und Ethylenglykol im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 ein sehr selektives Ätzverhalten.

10

Gerade im Tauchätzprozeß zeigt sich bei den der Erfindung zugrunde liegenden Ätzlösungen eine wesentlich gleichmäßigere Ätzung als bei Verwendung handelsüblicher Ätzlösungen.

15

Die folgende Tabelle gibt einige Beispiele für die erzielten Selektivitäten zwischen BSG-Glas und thermischem Oxid, erzielt im Tauchätzverfahren:

20

Tabelle 1

Nr.	Organische Komponente	Selektivität (BSG zu therm. Oxid)
1	Ethylenglykol	97
2	Glycerin	124
3	Ethylenglykol : Glycerin = 1 : 1	101
4	Ethylenglykol : Glycerin = 1 : 2	69
5	Ethylenglykol : Glycerin = 2 : 1	76

30

Ein großer Vorteil gegenüber den bestehenden Mischungen ist die Gleichmäßigkeit der Oberfläche nach dem Ätzen. Diese verbesserte Uniformität wirkt sich deshalb positiv auf den Ätzprozeß aus, weil da-

35

durch die Überätzzeiten wesentlich verkürzt werden können. Aufnahmen 1 bis 3 zeigen REM-Aufnahmen einer durch Tauchätzen mit Spinetch F als Vergleichslösung geätzten BSG-Schicht. Ganz besonders deutlich ist auf der Aufnahme 3 ein während des Ätzens gebildetes, unerwünschtes Loch in der Oberfläche zu erkennen.

Entsprechende Löcher werden bei Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzlösungen nicht gefunden.

Versuche mit den erfindungsgemäßen Ätzlösungen wurden auf einem sogenannten Spinetcher, wie er von der Fa. SEZ hergestellt und vertrieben wird durchgeführt. Die Lösungen können aber auch beim Einsatz vergleichbarer Apparaturen verwendet werden. Die Funktionsweise eines solchen Spinetchers ist schematisch in Fig. 1 erläutert.

In den Diagrammen 1 - 6 ist das Waferprofil von BSG-Wafers nach dem Ätzbvorgang mit zwei Mischungen, die Gegenstand der Erfindungsmeldung sind, sowie mit Spinetch F, einer Vergleichslösung, dargestellt. Deutlich geht hieraus hervor, daß die Schichtdicke nach dem Ätzen mit der Spinetch F wesentlich ungleichmäßiger ist als nach dem Ätzen mit den Mischungen gemäß der vorliegenden Erfindung. Alle Ätzversuche wurden unter Verwendung der gleichen Parameter durchgeführt.

Insbesondere wurde durch die durchgeführten Ätzversuche gefunden, daß ein zu hoher Wassergehalt sich negativ auf die Selektivität des Ätzens auswirkt. Gute Ergebnisse werden demgemäß erzielt bei einem Wassergehalt von 2 bis 20 Gew.-%. Da der Wassergehalt im wesentlichen durch die Zugabe von Flußsäure bestimmt wird, werden zur Herstellung der Ätzlösungen möglichst hochprozentige Flußsäurequalitäten eingesetzt. Anstelle von einer 50-%igen wird daher 70-%ige Flußsäure verwendet.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der in der Ätzlösung enthaltenen Wassermenge wird in Tabelle 2 gezeigt, wie sich in der Ethylenglykol/HF-Mischung bei konstanter HF-Konzentration, aber unterschiedli-

chem Wassergehalt die Ätzzraten und damit auch die Selektivitäten ändern.

Tabelle 2

Mischung	Ätzrate BSG-Glas	therm. Oxid
70 % Ethylenglykol + 15 % HF + 15 % H ₂ O	3310 nm/min	48 nm/min
78,6 % Ethylenglykol + 15 % HF + 6,4 % H ₂ O	2507 nm/min	14 nm/min

PATENTANSPRÜCHE

1. Ätzlösungen für die Herstellung von integrierten Schaltungen, enthaltend Flußsäure, ein organisches Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch ausgewählt aus der Gruppe Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethanol und Glycerin und Wasser.
2. Ätzlösungen gemäß Anspruch 1, enthaltend 5 – 20 Gew.-% Flußsäure.
3. Ätzlösungen gemäß Anspruch 1, enthaltend ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethanol und Glycerin.
4. Ätzlösungen gemäß Anspruch 1, enthaltend als organisches Lösungsmittel Ethylenglykol und Glycerin in einem Mischungsverhältnis von 1:10 bis 10:1.
5. Ätzlösungen gemäß Anspruch 1, enthaltend als organisches Lösungsmittel Ethylenglykol und Glycerin in einem Mischungsverhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1.
6. Ätzlösungen gemäß der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend Wasser in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%.
7. Ätzlösungen gemäß der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend eine Mischung aus hochreinen Einzelkomponenten.
8. Verwendung der Ätzlösungen gemäß der Ansprüche 1 bis 6 zur selektiven Ätzung von dotierten Silikatschichten.

ZUSAMMENFASSUNG

5 Diese Erfindung betrifft Ätzlösungen zur Verwendung im Herstellungs-
prozess von integrierten Schaltungen, die Flußsäure und organische
Lösungsmittel enthalten. Besonders geeignet sind die erfindungsgemä-
ßen Ätzlösungen zur selektiven Ätzung sowohl von dotierten Silikat-
schichten geeignet.

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

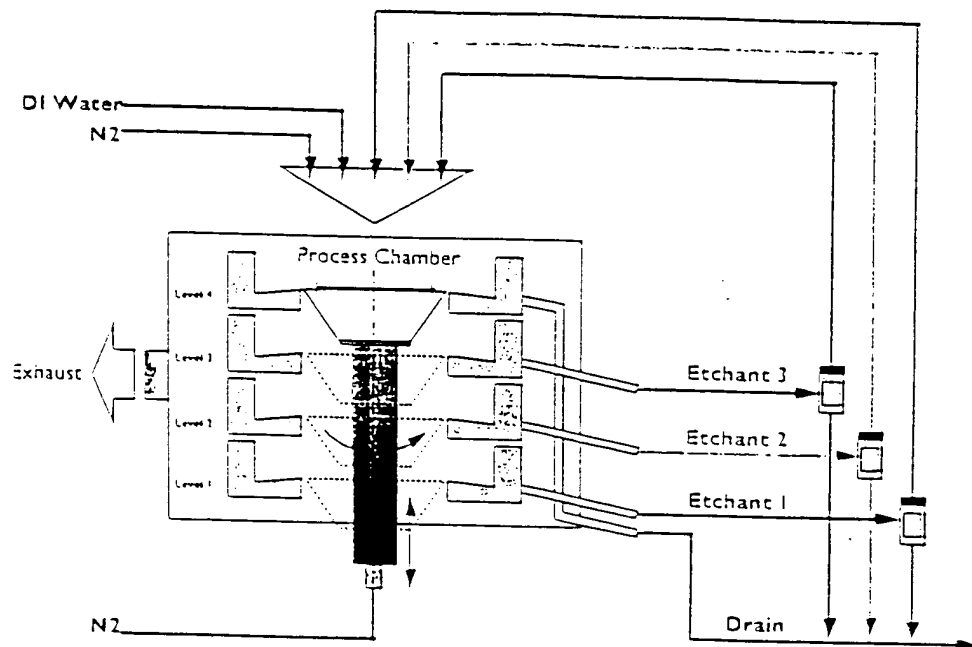


Diagramm 1

Waferprofil nach Ätzung auf dem Spinetcher mit Spinetch F

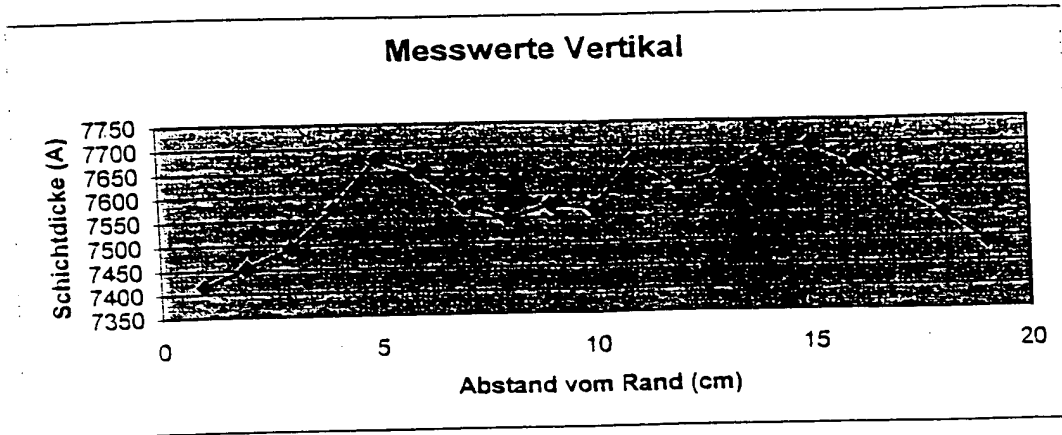


Diagramm 2

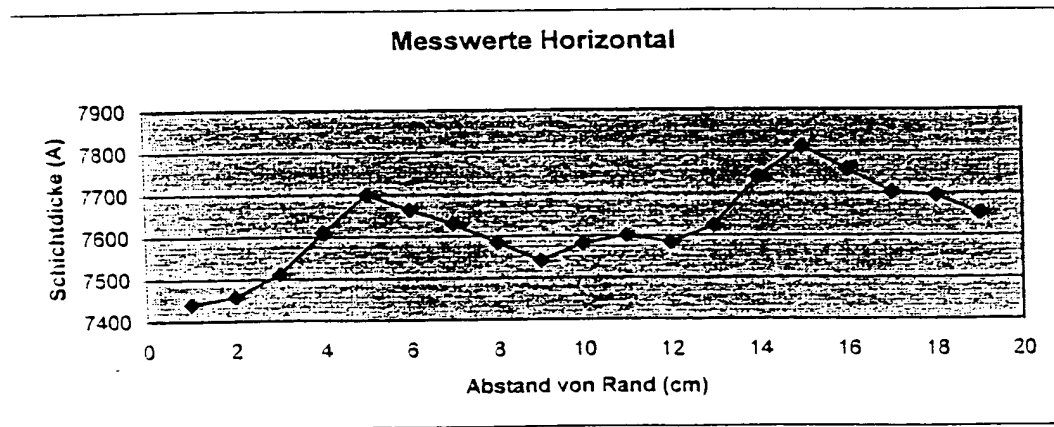


Diagramm 3

Waferprofil nach Ätzung auf dem Spinetcher mit Ethylenglykol / HF (15%)

Messwerte Vertikal

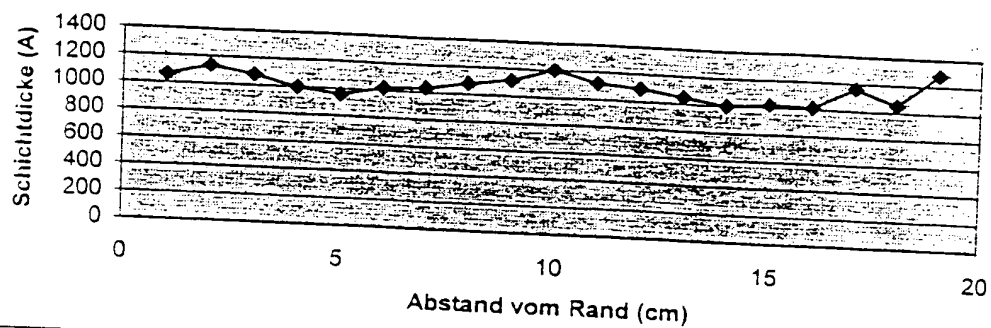


Diagramm 4

Messwerte Horizontal

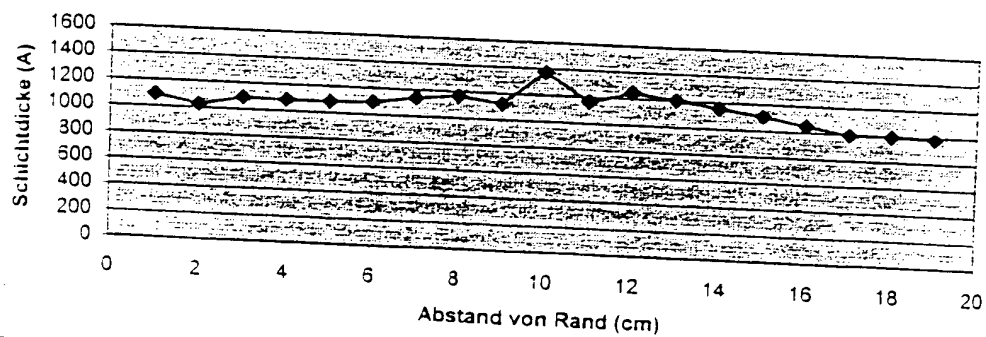


Diagramm 5

Waferprofil nach Ätzung auf dem Spinetcher mit Ethylenglykol / Glycerin / HF (15%)

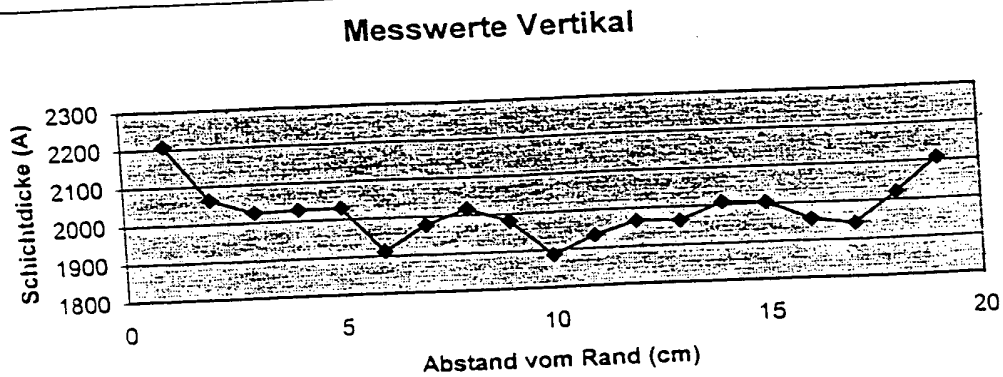


Diagramm 6

